

## RUBBER COMPOSITIONS CONTAINING EPOXIDIZED NATURAL RUBBER AND NATURAL RUBBER

Publication number: JP8501338 (T)

Publication date: 1996-02-13

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:

- international: C08G59/20; C08G59/34; C08L7/00; C08L15/00; C08L21/00;  
C08L63/00; C08L63/08; C08L51/04; C08G59/00; C08L7/00;  
C08L15/00; C08L21/00; C08L63/00; C08L51/00; (IPC1-  
7): C08G59/20; C08L7/00; C08L63/00

- European: C08L7/00; C08L7/00; C08L15/00; C08L15/00; C08L63/08

Application number: JP19930507532T 19930903

Priority number(s): WO1993US08494 19930903; US19920940247 19920904

Also published as:

WO9405726 (A1)

US5447976 (A)

IL106891 (A)

ES2106366 (T3)

EP0658176 (A1)

[more >>](#)

Abstract not available for JP 8501338 (T)

Abstract of corresponding document: **WO 9405726 (A1)**

An elastic composite is provided having natural rubber and epoxidized natural rubber components. Compared to known composites, the present composition achieves reduced oil swell and absorption, lower permanent set, lower modulus of elasticity, and high tear strength. When formed in a tape, the composition is extremely useful for legbands, straps and contours of swimwear and other garments.

---

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP) (12) (A) (11)特許出願公表番号  
 特表平8-501338  
 (43)公表日 平成8年(1996)2月13日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I
C 0 8 G 59/20	N H V	8830-4 J	
C 0 8 L 7/00	L B D	7211-4 J	
63/00	N K C	8830-4 J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平6-507532	(71)出願人 ザ・ムーア・カンパニー アメリカ合衆国ロードアイランド州02891, ウエスター, ビー・オー・ボックス・ 538
(86) (22)出願日 平成5年(1993)9月3日	(72)発明者 カーティン, パトリック, ジェー アメリカ合衆国ノースキャロライナ州 27804, ロッキー・マウント, ブラウニング グ・レン・138
(85)翻訳文提出日 平成7年(1995)3月3日	(72)発明者 リビンスキー, ティモシー, エム アメリカ合衆国ノースキャロライナ州 27803, ロッキー・マウント, ダンバート ン・ロード・108
(86)国際出願番号 PCT/US93/08494	(74)代理人 弁理士 兼坂 真 (外1名) 最終頁に続く
(87)国際公開番号 WO94/05726	
(88)国際公開日 平成6年(1994)3月17日	
(31)優先権主張番号 940, 247	
(32)優先日 1992年9月4日	
(33)優先権主張国 米国(US)	
(81)指定国 E P (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, JP	

(54)【発明の名称】 天然ゴムおよびエポキシ化天然ゴムを含むゴム組成物

(57)【要約】

天然ゴムおよびエポキシ化天然ゴム成分を含む弾性組成物が提供される。既知の組成物と較べて、この組成物は、軽減された油摩擦と油吸収、より小さい永久歪、より小さい彈性率および高い引裂き強度を達成した。形状をテープ状にした場合、この組成物は、レッグバンド、水着および他の衣類のひも並びに輪郭として極めて有用である。

## 【特許請求の範囲】

1. エラストマー組成物であって、該組成物は、エポキシ化天然ゴム（E N R）成分と天然ゴム成分とを含み、該E N R成分の量が下式、

$$1.75 \leq \frac{(\%mol(ENR)) \cdot (pph(ENR))}{1000} \leq 3.75$$

（式中、% m o l （E N R）はエポキシ化されたE N Rのモル%を示し、p p h （E N R）はゴム100に対するE N Rの割合を示し、p p h （E N R）は約35から約75部の間である。）

で与えられ、該組成物は、さらに非補強充填剤成分を全ゴム100に対して約7から約40部の割合で含む、エラストマー組成物。

2. グラフト共重合体およびブロック共重合体から成る群から選ばれる共重合体成分をさらに含み、該共重合体が融和剤として作用する、請求の範囲第1項のエラストマー組成物。

3. 前記共重合体がメタクリレートグラフト天然ゴムである、請求の範囲第2項のエラストマー組成物。

4. 前記% m o l （E N R）が約50で、前記p p h （E N R）が約47である、請求の範囲第3項のエラストマー組成物。

5. 前記共重合体の量が全ゴム100に対して約5部である、請求の範囲第4項のエラストマー組成物。

6. 前記% m o l （E N R）が約50である請求の範囲第1

項のエラストマー組成物。

7. 前記p p h （E N R）が約50である請求の範囲第6項のエラストマー組成物。

8. 前記天然ゴムのゴム100に対する割合が実質的にE N Rの量と等しい、請求の範囲第7項のエラストマー組成物。

9. 前記非補強充填剤成分が、ゴム100に対して約30部の量の鉱物充填剤である、請求の範囲第1項のエラストマー組成物。

10. 前記非補強充填剤が、二酸化チタン、シリカ、粘土、タルク、炭酸カルシウ

ムおよびその混合物から成る群から選ばれるものである、請求の範囲第9項のエラストマー組成物。

11. 軽減された油膨潤および油吸収、より小さい永久歪、より小さい弾性率および高い引裂き強度を有する製品であって、該製品は、エポキシ化天然ゴム（ENR）成分および天然ゴム成分を含み、該ENR成分の量が下式、

$$1.75 \leq \frac{(\%mol(ENR)) \cdot (pph(ENR))}{1000} \leq 3.75$$

（式中、%mol（ENR）はエポキシ化されたENRのモル%を示し、pph（ENR）はゴム100に対するENRの割合を示し、pph（ENR）は約35から約75部の間である。）

によって与えられる製品。

12. ゴム100に対して約7から約40部の範囲で非補強充填剤成分をさらに含む請求の範囲第11項の製品。

13. グラフト共重合体およびブロック共重合体から成る群か

ら選ばれる共重合体成分を含み、該共重合体が融和剤として作用する、請求の範囲第12項の製品。

14. 前記共重合体がメタクリレートグラフト天然ゴムである、請求の範囲第13項の製品。

15. 前記非補強充填剤成分が、ゴム100に対して約30部の量の鉱物充填剤である、請求の範囲第14項の製品。

16. 前記非補強充填剤が、二酸化チタン、シリカ、粘土、タルク、炭酸カルシウムおよびその混合物から成る群から選ばれるものである、請求の範囲第15項の製品。

**【発明の詳細な説明】**

天然ゴムおよびエポキシ化天然ゴムを含むゴム組成物

**発明の分野**

本発明は、天然ゴムおよびエポキシ化天然ゴムの混合物を含むエラストマー組成物に関する。

**発明の背景**

弾性材料を必要とする種々の立場から、広範囲の天然および合成ゴムが開発されてきた。特に要請の強い多くの分野で、性状が直ちに混ざりあった天然および合成ゴム混合物が所望されてきた。例えば、自動車のタイヤは、しばしば、最も一般的な合成エラストマーであるステレン-ブタジエンゴム（SBR）、ポリブタジエンゴム（BR）、さらには天然ゴムさえも含む。通常天然ゴムに付随する特性、すなわち、摩耗耐性、レジリエンス、良好な高温および低温性能および引裂き強度は、タイヤや同様な過酷な取り扱いを受ける応用物にとって理想的である。

しかしながら、他の分野では、強度についての要請は低いが、エラストマーとして他の厳しい要件が求められる。例えば衣料産業では、密着型衣類に用いられるエラストマーは固有の要件を有する。この要件には、低伸縮率、高い寸法安定性（物品の形状保持のため）、低い永久歪（衣類のびったり感が失われないため）、および引裂き抵抗性（縫針で刺した

ときに引き裂かれるのを防ぐため）が含まれる。このような要件は、例えば水着の場合に高まる。この領域では、衣類のびったり感に加えて、このような衣類は、大量の日光、プールの水の塩素、塩水並びに汗および日焼け止めローションによってもたらされる油に曝されることになろう。

衣類に弾性を付与するために、一般に選択されるエラストマーは天然ゴム（シリカ、4-ポリイソブレン）である。これは、優れた伸び特性を提供し、加工して柔軟にすことができ、極めて良好な引裂き抵抗を有し強靭である。しかしながら、それは特に日光、油または塩素に対して耐性に欠ける。衣料において天然ゴムに代わる一般的な合成代替物は、ネオアレンテープであるが、これは、油

、オゾン、摩耗および溶媒に対して優れた抵抗性を有する。残念ながら、ネオブレンは、天然ゴムほど弾性がなく、25%に達するまで伸びたとき永久歪を生じるが、これははなはだしく衣類をゆがめる。また、ネオブレンは天然ゴムよりもかに高価で、さらにその高い比重のために収量が低い。

最近、新規なタイプのエラストマーが利用できるようになった。すなわちエポキシ化天然ゴム（E NR）であるが、通常これは、ベルオキシカルボン酸で天然ゴムラテックスを化学的に修飾して得られる。この修飾によって得られる重要な利点は、炭化水素油および溶媒による膨張に対して耐性が増すことである。E NRはまた、優れた引張り強さと疲れ特性を有する。さらに、カッピング剤がなくともシリカ充填剤で高度の補強が得られる。しかしながら、エポキシ化天然ゴムの表面特性（すなわち外観と感触）は天然ゴムのそれと一致せず、エポキシ化天然ゴムは衣類としては理想的とはいえない。エポキシ化天然ゴムはまた、理由の一つとして縫針により引き裂かれる傾向があるため、天然ゴムより縫製が困難である。E NRはまた、不適当なほど永久歪が高い。

天然ゴムとエポキシ化天然ゴムの両方の長所を利用するためには、ハイブリッドが理想的である。しかし、天然ゴム中のイソアレン単位の水素とE NR中のエポキシ化イソアレン部分のオキシラン酸素との間の特異的相互反応は弱いことが分かった。以前の試験では、この2つの材料は十分に混合できないことが示された。試作混合物で適切な均質性がなければ、自動車のタイヤや履物のような利用のために必要な一貫した特性を有する混合物を形成することが困難であつた。日本特許願1962年第126737号では、E NRと天然ゴムとの組成物が開示されているが、タイヤの溝形の製作にカーボンブラックと油を高い百分率で必要とする。

したがって、本発明の目的は、天然ゴムとエポキシ化天然ゴムの両方の優れた性質を有する、衣類の弹性付与に用いる組成物を提供することである。

他の目的は、該組成物が塩素、塩水および油に対して高い耐性を有し、さらに低い永久歪、スナッグギャザーおよび日光照射耐性をもっていることである。

本発明のさらに別の目的は、費用効率が高いにもかかわらず、所望の特性を有する組成物を提供することである。

発明の要旨

前述の目的のために、下記に述べる比率で混合された天然ゴムとエポキシ化天然ゴム成分を含む弾性組成物が提供される。テープ状にした場合、この組成物は、レッグバンド、水着および他の衣類のひもや輪郭に極めて有用である。

前述および他の目的並びに利点は、以下の好ましい実施態様の詳細な記述によって当業者には明らかとなろう。

好ましい実施態様の詳細な説明

本発明によれば、天然ゴム成分およびエポキシ化天然ゴム（E NR）成分を含む組成物が提供される。通常、エポキシ化天然ゴムは、例えば過安息香酸、過フタル酸、過酢酸のような酸で溶液中でエポキシ化される。最も一般的に利用可能なE NRの2形態は、E NR 25（25モル%がエポキシ化）およびE NR 50（50モル%がエポキシ化）で、現在のところ、マレーシアの Guthrie, Inc. から入手できる。その他の等級のエポキシ化天然ゴムを用いてもよい。

天然ゴム成分は、好ましくはくず原料形として供給される。天然ゴムおよびエポキシ化天然ゴムは、BANBURYの内部加熱式ミキサー中で、2つの成分が均質な混合物となるように十分な時間混合されるが、混合はあくまで顆粒レベルで生じるものであり、分子レベルで生じるものではないと考えられる。得られた混合物は高度の均質性を有する。他の慣用的なミキサー、例えば開放型粉砕ミキサー、ゴム粉砕機、ブラベンダーミキサー、双スクリュー付き連続ミキサーもまた

使用できる。

混合している間に、残りの成分を添加する。これら成分には、促進剤、酸化防止剤、早期加硫抑制剤、補強繊維、顔料、染料およびプロセスオイルが含まれるが、これらに限られるものではない。これら、およびその他の加工補助剤は、用いた特定の混合方法に従い通常の態様で添加される。特定の成分とゴム100に対するそれらの割合を表1に示す。ゴム混合に通常用いられるまた別の促進剤／促進剤の組み合わせを用いても、同様な結果が得られるであろう。

表 1

成 分	ゴム 1 0 0 に対する割合		
	好ましい範囲	好ましい量	別の好例
くず天然ゴム	25.00-65.00	50.00	47.50
E N R	35.00-75.00	50.00	47.50
酸化防止剤	0.75-1.50	1.25	1.25
活性化剤	3.50-6.50	5.00	5.00
充填剤	7.00-40.00	31.00	31.00
促進剤	1.25-3.75	2.55	2.55
顔料	0.25-1.00	0.47	0.47
加硫剤	0.65-1.80	0.98	0.98
メタクリレート グラフトN R	0.00-10.00	0.00	5.00

記載すべき充填剤は、タルク、炭酸カルシウムまたは他の軟充填剤が可能で、これは二酸化チタンを含むことができる。

が、これは完全にまたは部分的にシリカ充填剤および／または粘土で置換されていてもよい。いくつかの応用例では、ゴム 1 0 0 に対して 60 部まで充填剤を用いることができる。

活性剤は、好ましくは酸化亜鉛およびステアリン酸を含む。促進剤は、好ましくは二硫化ベンゾチアジルおよび二硫化ジモルホリノを含む。加硫剤は、好ましくは硫黄および二硫化アルキルフェノールを含む。

本発明の別の実施態様では、メタクリレートグラフトN R (M G N R) が融和性改善剤として添加される。天然ゴムおよびエポキシ化天然ゴムの両方が、相手方に対するよりも M G N R に対してより優れた融和性を示し、したがって、M G N R は、天然ゴムとエポキシ化天然ゴムの隣接する顆粒間の結合を改善する架橋として作用する。M G N R 以外の融和剤もまた用いることができるが、これらは、好ましくは例えば、用いられる天然ゴムと融和する少なくとも 1 個のセグメン

トと、エポキシ化天然ゴムと融和する少なくとも1個のセグメントとを有するグラフト共重合体またはブロック共重合体である。その例はSIS（スチレン-イソブレンースチレン）共重合体である。

ENRの好ましいエポキシ化レベルは50である。種々のエポキシ化レベルを有するENRを製造することができるので、ENRの量が以下の式を満たすことが好ましい：

$$1.75 \leq \frac{(\% \text{ mol} (\text{ENR})) \cdot (\text{pph} (\text{ENR}))}{1000} \leq 3.75$$

式中、% mol (ENR) は、ENRのエポキシ化レベルの

モル%で、pph (ENR) はゴム100に対するENRの割合である。エポキシ化レベルが種々変動しながらなお等式が満たされているとき、pph (ENR) は約35から約75の範囲内にあることが好ましい。

表2から分かるように、本発明の好ましい組成物および他の好例は、天然ゴム単独もしくはネオプレンと同様かまたはより良好な弾性を提供する。この2種の組成物の油耐性は、天然ゴム単独よりも2から10倍良好である（サンプルの体積増加（油膨潤%）と時間経過後の重量の%増加（油吸収%）により測定）。この油特性は既知の方法、例えば数時間油中に浸漬することによって求めることができる。

表2

	好ましい例	他の好例	NR	ネオプレン
弾性率 @100% (PSI)	170 +/- 20	190 +/- 20	180 - 240	220 - 280
油膨潤 (%)	5 +/- 1	2 +/- 1	13 - 15	n.a.
油吸収 (%)	10 +/- 2	4.5 +/- 2	35 - 40	4 - 7
永久歪み (%)	7 +/- 2	8 +/- 2	7 - 14	17 - 22

表2に示したように、本組成物は、天然ゴム単独またはネオプレンのいずれに対してもより小さい弾性率を示す。その油膨潤および油吸収特性もまた天然ゴム

より低く、他の好例では両方の場合より低い。

E N R - N R 組成物の永久歪（すなわち非回復性の伸び）

は、ネオプレンのそれの半分で、天然ゴム単独の場合よりも低い。表には示さなかったが、本組成物の引裂き強度はE N R 単独のそれより大きい。水着として用いられる最も一般的なエラストマーは、光や塩素を含むアルの水に長時間曝されると黄色に変化するが、E N R - N R は青色に近づき、E N R - N R 組成物の美的魅力が増す。

したがって、本発明の組成物は、いくつかの最適な特性を同時に達成する製品の作成に特に有用である。従来の組成物は1つまたは2つの特性に関する利点を提供したが、一方他のものを欠いていた。特に、この組成物は、小さい油膨潤と油吸収、小さい永久歪、小さい弾性率および大きい引裂き強度という有利な特性を有する物品で使用することができる。好ましい実施態様では、本発明の組成物は衣類（例えば水着）に使用できるであろうが、このようなものは、本組成物の強化された特性を利用することとなろう。

ここに記載した実施態様は、本発明の目的および利点を完璧に達成することができるが、これらの実施態様は詳細な説明のために記載されたのであって、発明の範囲を制限するためではないことは理解されよう。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US93/08494

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
IPC(5) :COIK 3/18; C61L 704, 1500, 33/12, 63/08 US CL :523/456, 437; 525/84, 122, 194 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 523/456, 437; 525/84, 122, 194		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) APS search terms: epoxid7, natural rubber, (above subclass)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US, A, 4,898,223 [BOTZMAN ET AL] 06 FEBRUARY 1990, See column 2, lines 5-29 and column 3, lines 8-14.	2-5,13-16
Y	US, A, 4,769,416 [GELLING ET AL] 06 SEPTEMBER 1988. See column 1, lines 42-46 and column 2, lines 1-25, lines 26-33, lines 45-55.	1-16
Y	US, A, 4,674,622 [UTSUNOMIYA, ET AL] 23 JUNE 1987. See column 3, lines 1-28, column 6, lines 14-19 and column 7 lines 7-28.	1-16
Y	US, A, 4,621,121 [SCHWARZ, ET AL] 04 NOVEMBER 1986. See column 2, lines 44-58, column 2, line 62 to column 3, line 2 and column 3, lines 38-44.	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art, which is not considered to be part of particular relevance</p> <p>"E" earlier document published on or after the international filing date which may further divide on priority claimed or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)</p> <p>"U" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" document published within the time limit for the international filing date or priority date claimed to be part of the particular relevance but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"D" document of particular relevance; the claimed invention needs to be compared with it or cannot be understood without it; the document is cited to describe the state of the art</p> <p>"M" document of particular relevance; the claimed invention needs to be compared with it or cannot be understood without it; the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"G" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 21 OCTOBER 1993		Date of mailing of the International Search Report 21 NOVEMBER 1993
Name and mailing address of the ISA/IB Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. NOT APPLICABLE		Authorized officer JOHN C. BLEUTGE Telephone No. (703) 208-2551

INTERNATIONAL SEARCH RE-...		International application No. PCT/US93/02494
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category <sup>a</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US, A, 4,366,289 (KESKULU, ET AL) 28 DECEMBER 1982. See entire document.	2-5,13-16
Y	US, A, 4,341,672 (HSIEH, ET AL) 27 JULY 1982. See column 1, lines 50-55, column 3, lines 1-11 and column 4, lines 37-45 and claim 9.	1-16
Y	JP, A, 3-126737 (OHTSU TIRE & RUBBER CO. LTD.) 29 MAY 1991. See entire document, especially examples 6 and 7.	1-16
A	J. NAT. RUBB. RES., 6 (1) (GELLING, ET AL), "SOLUBILITY PARAMETERS OF EPOXIDISED NATURAL RUBBER", PAGES 20-29, 1991.	1-16
Y	"PROCESSING, MORPHOLOGY AND PROPERTIES", (MARTUSCELLI, ET AL), POLYMER BLENDS, PLenum Press, NEW YORK, NY. PAGES 2-3 (1980)	2-5,13-15

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US93/08194

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
  
  
2.  Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
  
  
3.  Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentence of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Telephone Practice	Subclass 457.
Group I. Claims 1 and 6-12, drawn to elastomeric compositions, classified in class 523	
Group II. Claims 2-3 and 13-16, drawn to elastomeric compositions with a compounding agent, classified in Class 523 Subclass 436.	

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
  
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

## Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

---

フロントページの続き

(72)発明者 ラッセル, ウィリアム, イー  
アメリカ合衆国ロードアイランド州02480,  
ミドルタウン, ピー・オー・ボックス  
4549